Prix Laroze
mémoire déposé le
18 Juin 1907

Prix Laroze 1907 (1)

CONTRIBUTION

A

L'UNIFICATION DES MÉTHODES ANALYTIQUES

POUR LE

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS LES EAUX

PAR

ALBERT BUISSON

DOCTEUR EN PHARMACIE
ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS
ÉLÈVE DE L'INSTITUT PASTEUR



PARIS
IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE
9, RUE DE FLEURUS, 9

1907

[illegible]

Prix Laroze 1907 (1)

CONTRIBUTION

A

L'UNIFICATION DES MÉTHODES ANALYTIQUES

POUR LE

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS LES EAUX

PAR

ALBERT BUISSON

DOCTEUR EN PHARMACIE
ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS
ÉLÈVE DE L'INSTITUT PASTEUR

PARIS
IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE
9, RUE DE FLEURUS, 9

1907

A MON MAITRE

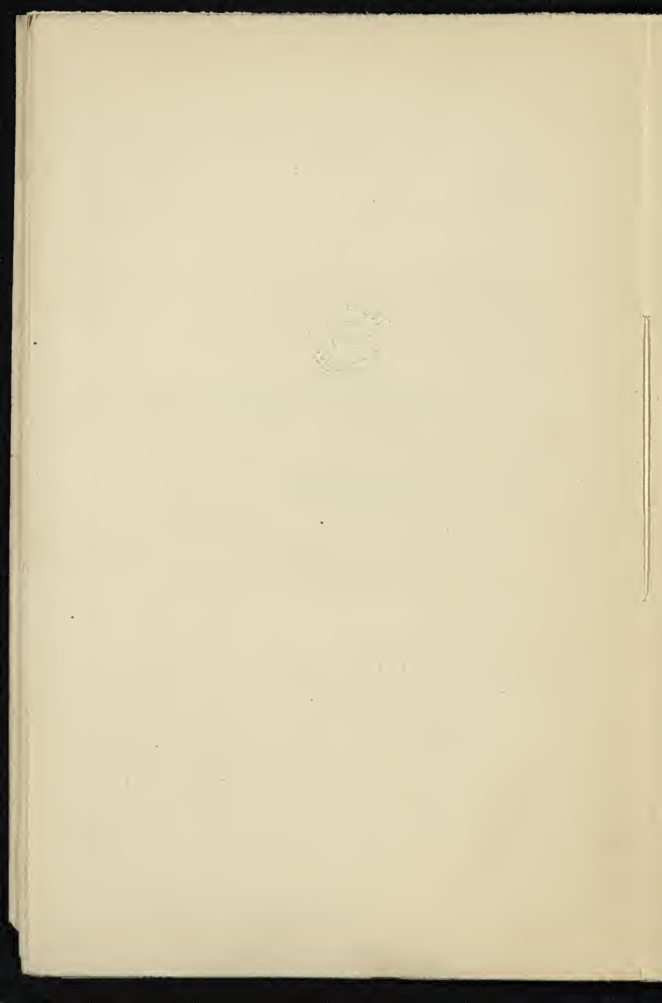
M. LE PROFESSEUR G. BOUCHARDAT

PROFESSEUR D'HYDROLOGIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE



AVANT-PROPOS



Ce travail marque pour nous la fin de nos études universitaires et coïncide également avec la fin de notre internat dans les hôpitaux.

Nous avons à cœur d'exprimer nos sentiments de reconnaissance à tous ceux de nos maîtres qui nous ont accordé leur bienveillance et leur sympathie.

Nous tenons tout d'abord à adresser nos sentiments de profonde gratitude à M. le professeur Bouchardat qui a bien voulu nous accepter dans son laboratoire et nous a toujours témoigné un vif intérêt.

Qu'il daigne accepter ce modeste travail comme un faible gage de notre reconnaissance.

M. le professeur Guignard nous a souvent prodigué des marques de sa haute bienveillance.

Nous lui adressons l'assurance de nos sentiments profondément reconnaissants et dévoués.

Nous avons eu l'honneur d'être l'interne de MM. Lextreit, Delépine, Goris, François, pharmaciens des hôpitaux, auprès desquels nous avons toujours trouvé la plus grande indulgence et des conseils éclairés.

MM. les Drs Mosny, Thibierge, Lesage, Griffon, médecins des hôpitaux auxquels nous étions attaché pendant notre internat, nous ont toujours réservé un cordial accueil et témoigné un sympathique intérêt.

Nous sommes heureux d'adresser ici à tous notre bien vive reconnaissance.

Plus particulièrement je prie M. Maurice François, mon maître au laboratoire et à l'hôpital, d'accepter mes bien sincères remerciements pour les précieux encouragements et les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer avec une bienveillance inlassable.

Je lui en témoigne ma profonde gratitude.

CONTRIBUTION

A

L'UNIFICATION DES MÉTHODES ANALYTIQUES

POUR LE

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS LES EAUX

INTRODUCTION

En 1900, le Congrès international d'hygiène émit le vœu suivant concernant les analyses chimiques et bactériologiques des eaux : « Indiquer la méthode qu'il convient d'appliquer pour chaque dosage afin d'effectuer celui-ci exactement et rapidement ».

L'absence d'unification dans les méthodes analytiques constitue, en effet, un grave inconvénient en rendant toute comparaison impossible. Chaque chimiste adopte la méthode qui lui plaît le mieux, chacun obtient des résultats différents pour la même eau suivant la méthode employée et interprète les résultats à sa façon.

Il m'a paru intéressant d'étudier, de comparer entre eux les différents procédés de dosage de l'ammoniaque dans les eaux et d'établir ainsi pour chacun d'eux un coefficient d'exactitude.

Cette étude était attrayante non seulement pour les résultats analytiques qu'on pouvait en attendre, mais encore par l'importance même de la question.

La présence d'une certaine quantité d'ammoniaque dans une eau suffit, en effet, pour la rendre suspecte en indiquant une contamination dont il est nécessaire de mesurer exactement l'étendue. En réa-

lité le problème est plus complexe; il est souvent nécessaire d'en déterminer, en outre, l'origine saline ou albuminoïde et même de réaliser quantitativement la séparation de l'ammoniaque de ces deux origines.

Il m'a paru logique d'étudier tout d'abord la question au point de vue purement analytique.

J'ai volontairement laissé de côté des méthodes très exactes comme celles au chlorhydrate d'ammoniaque de MM. Villiers et Dumesnil, dont l'application souvent longue nécessite une assez grande quantité d'eau.

Je me suis surtout attaché à l'examen de procédés d'un emploi commode et par conséquent susceptibles d'application courante.

Les faits principaux que cette étude m'a fournis ont fait l'objet de plusieurs notes à l'Académie des sciences et à la Société de Pharmacie.

Ce sont ces résultats que je désire exposer avec quelque développement dans cette thèse que nous souhaitons être de quelque utilité à tous ceux, chimistes et hygiénistes, qu'intéresse la question primordiale des eaux.

Ce travail comprendra quatre chapitres :

Le premier traitera de la méthode acidimétrique, au reste la plus ancienne en date.

Le deuxième comprendra la méthode de Nessler, d'un usage courant dans tous les laboratoires.

Je m'occuperai dans le troisième chapitre de deux méthodes colorimétriques introduites récemment en hydrologie.

Au cours de cette revue j'ai mis au point un nouveau procédé de dosage pondéral dont le principe, énoncé depuis longtemps, n'avait pas encore reçu d'application pratique. Il constitue le quatrième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE ALCALIMÉTRIQUE

La méthode alcalimétrique due à Descroizilles, perfectionnée par Gay-Lussac, fut appliquée tout d'abord par Péligot à la détermination de l'azote des matières organiques.

Boussingault [1] dans un magistral mémoire à l'Académie des sciences énonça la proposition suivante : « Quand on distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation » ; et il se servit de la méthode alcalimétrique pour l'évaluation de l'ammoniaque ainsi passée à la distillation.

Boussingault put ainsi doser exactement jusqu'à 3 centièmes de milligramme de cet alcali.

Il résulterait donc, d'après les nombreuses expériences de Boussingault, que la méthode alcalimétrique constitue, par son exécution facile et rapide, un procédé de choix pour le dosage de l'ammoniaque dans les eaux.

Cependant elle n'est employée qu'exceptionnellement ; peu de traités d'analyse chimique des eaux la mentionnent, et encore, n'est-ce souvent qu'au point de vue purement historique.

Il ne faut point, je crois, rechercher la cause de cette défaveur dans le principe même de la méthode, quoique certains auteurs [2] aient prétendu que l'ammoniaque ne se laisse pas déterminer aussi

---

(1) BOUSSINGAULT. Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux [*Ann. chim. et phys.*, (3), **39**, 259, 1853].

(2) TIEMANN (F.) et GÄRTNER (A). *Die chemische und microskopisch-bakter. Untersuchung des Wassers*, 122, Brunswick, 1889.

exactement par la méthode alcalimétrique que la soude ou la potasse.

C'est dans l'application du dosage, de certains détails opératoires négligeables pour le dosage de fortes quantités d'ammoniaque, que l'on doit chercher les causes des critiques qui ont été faites sur cette méthode.

Les quantités d'ammoniaque que l'on rencontre dans les eaux sont, en effet, très faibles. Boussingault (1) admettait pour chaque catégorie d'eau les proportions suivantes :

Eaux pluviales	0gr,0008
Eaux de rivières	0gr,0002
Eaux de source	0gr,0001

Les eaux de pluie sont donc les plus riches en alcali ; cette teneur peut, du reste, varier dans des limites assez grandes. C'est ainsi qu'il résulterait, d'après Albert Lévy (2), de nombreuses analyses insérées aux annuaires de l'Observatoire de Montsouris, que la quantité moyenne d'ammoniaque que l'on rencontre dans les eaux de pluie est de 2 milligrammes 2.

Cette teneur peut encore être dépassée : Müntz (3) fait remarquer la différence considérable qui existe entre la proportion d'ammoniaque des eaux de pluie des villes et celle que l'on rencontre à la campagne, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

Angleterre, campagnes	0milligr,97
Angleterre, villes	5milligr,14
Écosse, campagnes	0milligr,59
Écosse, villes	3milligr,81

D'après ces données nous pouvons admettre comme limite rarement dépassée la quantité maxima de 5 milligrammes par litre. On aura donc rarement à doser dans une eau, quelle que soit sa provenance, des quantités d'ammoniaque supérieures à 5 milligrammes.

D'autre part le Congrès international d'Hygiène exige d'une eau potable une teneur en ammoniaque inférieure à 1/2 milligramme par litre. C'est dire qu'il est indispensable de posséder une méthode de dosage permettant d'évaluer exactement des quantités d'ammoniaque

---

(1) BOUSSINGAULT. Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux [*Ann. chim. et phys.*, (3), **39**, 284, 1853].

(2) LÉVY (ALBERT). L'ammoniaque dans les eaux météoriques [*Comptes rendus*, **113**, 804, 1891].

(3) MÜNTZ (A). L'ammoniaque dans les eaux de pluie et dans l'atmosphère [*Comptes rendus*, **114**, 184, 1892].

variant de 0 à 5 milligrammes par litre, et cela pour apprécier d'une façon certaine la potabilité d'une eau.

Pouvons-nous compter sur la méthode alcalimétrique?

Nous avons répété, dans le but de répondre à cette question, les expériences de Boussingault, en observant scrupuleusement les conditions minutieuses dans lesquelles il s'était placé : liqueurs titrées très diluées, tournesol sensible, eau distillée privée par l'ébullition de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qu'elle peut renfermer.

A cet effet nous avons préparé une solution de chlorhydrate d'ammoniaque renfermant 3gr,15 de ce sel pur et sec par litre d'eau; 1 centimètre cube de cette solution correspond à 1 milligramme d'ammoniaque.

Avec cette solution nous avons préparé une série de liqueurs dont la teneur en ammoniaque par litre variait de 0mgr,1 à 5 milligrammes.

Ces liqueurs additionnées de 5 centimètres cubes de soude pure au quart étaient soumises à la distillation dans un appareil d'Aubin, et le liquide distillé reçu dans l'acide sulfurique $\frac{N}{40}$.

Cette liqueur acide était obtenue en opérant le mélange suivant :

Acide sulfurique normal		25 cc.
Eau distillée bouillie.	Q. S. pour	1000 cc.

10 centimètres cubes de cette solution renferment 0gr,01225 d'acide sulfurique capable de saturer 0gr,00425 d'ammoniaque.

Pour la préparation de la liqueur alcaline destinée à la saturation de l'excès d'acide nous avons modifié heureusement, croyons-nous, le procédé primitif.

Boussingault[1] dissolvait de la potasse à la chaux dans l'eau distillée saturée de sulfate de potasse, de façon à obtenir un liquide dont l'alcalinité soit telle qu'il en faille 33 centimètres cubes pour saturer 10 centimètres cubes de liqueur acide.

L'addition de sulfate de potasse avait pour but d'augmenter la densité de la solution, et cela afin de rendre le mélange de liqueur alcaline et de liqueur acide plus rapide.

Nous nous sommes adressé, pour obtenir de la potasse absolument

---

(1) Boussingault. Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux [*Ann. chim. et phys.*, (3), **39**, 263, 1853].

pure, au sulfate de potasse, sel très soluble cristallisant très bien et par suite facile à obtenir d'une grande pureté.

En déplaçant la base du sulfate de potasse par la baryte et en opérant en présence d'un grand exeès de sulfate de potasse nous avons pu ainsi obtenir une solution de potasse saturée de sulfate de potasse mais exempte de carbonate, dont 33 centimètres cubes neutralisent 10 eentimètres cubes d'aeide sulfurique $\frac{N}{40}$.

Boussingault [1] se servait eomme indicateur de l'infusion de tournesol sensible; nous avons tenu à employer exactement le même indicateur, et du reste nous devons reconnaître qu'il a toujours donné de bons résultats.

En nous plaçant dans ces conditions, nous avons obtenu pour des quantités d'ammoniaque supérieures ou égales à 1 milligramme des résultats très exaets; au-dessous de cette limite les éearts deviennent considérables et atteignent jusqu'à 30 et 40 pour 100.

Quelqucs considérations peuvent expliquer facilement ces divergenees.

Le terme final de tout titragc alealimétrique est généralement indiqué par un virage de l'indicateur employé, et l'exaetitude du titrage dépend par suite de la netteté de ce virage. Or les eauses qui semblent agir d'une façon défavorable sur ee virage sont de deux sortes : l'extrême dilution des liqueurs titrantes et le volume du liquide distillé.

On ne peut éviter une grande dilution des liqueurs titrantes sans retomber sur un ineonvénient eneore plus sérieux : un petit nombre de divisions à lire.

Mais ne peut-on pas, par contre, réduire considérablement le volume du liquide distillé?

Boussingault [2] admettait que, pour retirer la totalité de l'ammoniaque ajoutée à un litre d'eau, il fallait retirer par distillation les 2/5 du liquide.

En recueillant le liquide distillé par fractions de 50 centimètres eubes et de 100 centimètres cubes, il avait remarqué dans ses expérienees que l'ammoniaque décroît suivant une progression géomé-

---

[1] BOUSSINGAULT. Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux [*Ann. chim. et phys.*, (3), **39**, 263 1853].

[2] BOUSSINGAULT. *Loc. cit.*, 274.

trique dont la raison est 2 lorsqu'en opérant sur un litre de liquide on fractionne le produit distillé par volume de 50 centimètres cubes, de 4 lorsqu'on le retire par volume de 100 centimètres cubes.

Aussi proposait-il, et cela afin de réduire la durée de l'opération, de recueillir seulement 100 centimètres cubes par litre d'eau et de calculer l'ammoniaque dans le deuxième, troisième et quatrième produit en considérant la quantité d'alcali contenue dans chacun d'eux comme le deuxième, troisième et quatrième terme d'une progression géométrique décroissante ayant pour raison 4 et pour premier terme l'ammoniaque dosée dans les premiers 100 centimètres cubes.

La quantité de liquide distillé que l'on doit obtenir varie pour MM. Villiers et Dumesnil [1] avec le volume du liquide, et l'on ne doit pas se contenter de recueillir les 50 premiers centimètres cubes sous peine de s'exposer à laisser dans le liquide soumis à la distillation une partie de l'ammoniaque.

Nous pensons qu'il est possible de recueillir par distillation toute l'ammoniaque dans une faible quantité de liquide distillé, ce qui permettrait de supprimer les corrections qu'il est préférable d'éviter dans tout dosage exact.

Mais il nous faut pour cela faire intervenir un facteur à notre avis complètement négligé jusqu'à présent : le temps de durée de la distillation.

Suivant l'intensité du chauffage il est évidemment facile de conduire plus ou moins rapidement une distillation et, par conséquent, dans un même laps de temps, de recueillir une plus ou moins grande quantité de liquide.

Nous avons pu nous assurer qu'en réglant convenablement le feu de façon à avoir une ébullition soutenue mais douce, il était possible de faire passer une assez grande quantité d'ammoniaque en recueillant cependant peu de liquide.

En voici du reste un exemple typique entre de nombreux autres : une solution de 5 milligrammes d'ammoniaque dans 500 centimètres cubes laisse passer la totalité de son ammoniaque dans les premiers 50 centimètres cubes qui distille si l'on a soin de faire durer cette distillation au moins une heure à partir du moment où le liquide commence à distiller.

---

[1] Villiers (A.) et Dumesnil (E.). Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote [*Bull. Soc. chim.*, (3), **23**, 253, 1900].

Or, cette teneur en ammoniaque représente la limite maxima de richesse en ammoniaque des eaux naturelles. Nous pouvons donc dire qu'il sera toujours suffisant de recueillir, en distillant 500 centimètres cubes de l'eau à analyser, 50 centimètres cubes de liquide distillé à condition toutefois que la distillation dure une heure.

La nature de la liqueur alcaline et de l'indicateur semble exercer moins d'influence.

Nous avons remplacé la liqueur alcaline de potasse par de l'eau de baryte d'une dilution égale et chargée de chlorure de baryum : les résultats analytiques ont été sensiblement les mêmes.

L'emploi de différents indicateurs d'une grande sensibilité : tournesol d'orcine, fluorescéine, etc., ne nous a pas conduit à des résultats meilleurs, les inconvénients que l'on rencontre dans l'emploi du tournesol se retrouvant pour ces indicateurs.

Je dois cependant signaler l'inexactitude des résultats en employant la phtaléine du phénol comme indicateur. Malgré les observations de nombreux chimistes, en particulier de MM. Villiers et Dumesnil [1], qui ont montré que l'erreur pouvait atteindre jusqu'à 30 et 40 0/0, c'est l'indicateur que préconisent les traités d'analyses des eaux [2] pour le dosage alcalimétrique de l'ammoniaque.

On obtient au contraire, toutes proportions gardées, d'excellents résultats en employant comme indicateur les teintures de tournesol et la fluorescéine.

Voici du reste quelques résultats obtenus en recueillant 50 centimètres cubes de liquide distillé dans l'acide sulfurique $\frac{N}{40}$ sur 500 centimètres cubes soumis à la distillation et en titrant l'excès d'acide par la solution de potasse préparée ainsi qu'il a été dit page 16 en présence de tournesol sensible :

Ammoniaque en milligrammes introduite sous forme de AzH^4Cl pur et sec.	Ammoniaque en milligrammes titrée dans 50 cc. du liquide distillé.
5	5,10
1	1,02
0,50	0,58
0,25	0,31
0,10	0,18

(1) Villiers (A.) et Dumesnil (E.). Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote [*Bull. Soc. chim.*, (3), **23**, 253, 1900].

(2) Baucher (F.). *Analyse chimique et bactériologique des eaux potables et minérales*, 104, Paris, 1904.

Nous voyons donc que, contrairement à l'opinion admise, il est possible, en se plaçant dans de bonnes conditions, de doser très exactement des quantités d'ammoniaque pouvant s'abaisser jusqu'à 1 milligramme.

Au-dessous de cette teneur l'exactitude des résultats obtenus est subordonnée à la netteté du virage de l'indicateur. Il faut alors tenir compte de l'aptitude différente de chacun à distinguer les couleurs; certains yeux saisissent des nuances que d'autres ne sauraient apprécier.

Cette étude était terminée lorsque parut un travail de M. Labat[1] sur le dosage de l'azote ammoniacal et organique dans les eaux par distillation fractionnée.

Il résulte des expériences de cet auteur que la teneur minima en ammoniaque d'une eau, nécessaire pour un dosage alcalimétrique est sensiblement celle que nous avions déterminée.

Quant à la méthode même nous avons vu (page 17) que Boussingault l'avait déjà préconisée et que l'emploi de coefficients de corrections ne saurait conduire à des résultats exacts.

---

(1) LABAT (JEAN-ANDRÉ). Essais sur la distillation fractionnée de quelques bases volatiles et sur ses applications [*Thèse Pharm. sup.*, 13, Bordeaux, 1907].

CHAPITRE II

MÉTHODE DE NESSLER

Dans sa dissertation doctorale Julius Nessler [1] indiqua comme réactif très sensible de l'ammoniaque une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium additionnée d'un alcali fixe. Ce réactif, ajouté en petite quantité à des solutions très diluées d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux, y produit une coloration jaune il fournit un précipité pour des concentrations plus fortes.

Nessler [1] attribuait à ce précipité la formule $AzHg^2I + H^2O$ et il représentait la réaction par la formule suivante :

$$2(HgI^2, KI) + 3KOH + AzH^3 = AzHg^2I + 5KI + 3H^2O$$

Il avait remarqué qu'en présence d'un excès de sel ammoniacal ou d'iodure de potassium le précipité se redissout et qu'on peut provoquer sa réapparition en ajoutant à nouveau de la potasse.

Chapman [2] proposa le premier d'utiliser la coloration jaune par e réactif de Nessler dans les solutions très diluées d'ammoniaque pour le dosage colorimétrique de cet alcali dans les eaux naturelles.

Il opérait directement sur l'eau à analyser et utilisait comme liqueur de comparaison des solutions titrées de sulfate d'ammoniaque d'une dilution voisine, additionnée de la même quantité de réactif.

---

(1) NESSLER (JULIUS). Verhalten des Iodquecksilbers zu Ammoniak und eine neue Reaction auf Ammoniak [*Pharm. Cent.*, (2), **1**, 529, 1856].

(2) CHAPMAN (E.-T.). On Nessler's test for ammonia [*Laboratory*, **1**, 267, 1867, d'après *Zeitsch. f. Ch.*, N.F. **3**, 670, 1867].

Bolley (1) signale les inconvénients de cette méthode ; la précipitation de la chaux par l'alcali du réactif apporte une perturbation profonde à l'examen colorimétrique.

Aussi Miller (2) soumet l'eau à la distillation et dose colorimétriquement l'ammoniaque dans le liquide distillé.

Cependant Frankland et Armstrong (3) préfèrent se débarrasser des terres alcalines avant d'opérer le dosage en les précipitant par addition de carbonate de soude.

Hugo Trommsdorff (4) modifie définitivement cette manière d'opérer : avant d'ajouter le réactif de Nessler, il défèque l'eau par un mélange de carbonate de soude et de soude caustique.

Fleck (5) opère tout différemment. Il sépare le précipité en suspension produisant la coloration par addition de sel de chaux ou de magnésie et le dissout dans l'hyposulfite de soude. Dans cette solution il dose le mercure par une liqueur titrée de monosulfure de sodium, soit indirectement l'ammoniaque.

Enfin Wanklyn, Chapman et Smith (6) distillent un litre de l'eau à analyser et évaluent colorimétriquement l'ammoniaque libre et salin dans les premiers 100 centimètres cubes qui passent à la distillation.

C'est la méthode actuellement suivie par la plupart des chimistes qui utilisent la réaction de Nessler pour le dosage de l'ammoniaque dans les eaux.

Quelle est la valeur de cette réaction?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de faire tout d'abord l'étude du réactif la produisant, d'envisager ensuite la réaction elle-même et enfin d'apprécier son application pratique.

---

(1) Bolley. Chemisch-technische Mittheilungen : Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman [*Journ. f. prakt. Chem.*, **103**, 494, 1868].

(2) Miller (W.-A.). Observations on some Points in the analysis of Potable Waters [*Journ. Chem. Soc.*, **21**, 103, 1868].

(3) Frankland (E.) et Armstrong (H.-E.). On the analysis of Potable Waters [*Journ. Chem. Soc.*, **21**, 103, 1868].

(4) Trommsdorff Hugo. Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers [*Zeit f. Analyt. Chem.*, **8**, 357, 1869].

(5) Fleck (H.). Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flüsswässern [*J. f. prakt. Chem.*, **5**, 263, 1872].

(6) Wanklyn (A.), Chapman (E.-T.) et Smith (H.), Water analysis : Determination of the Nitrogenous organic Matter [*Journ. Chem. Soc.*, **20**, 445, 1867].

ÉTUDE DU RÉACTIF

Nessler[1] l'obtenait de la façon suivante : il dissolvait 20 grammes d'iodure de potassium dans 50 centimètres cubes d'eau distillée et il saturait cette solution d'iodure mercurique. La solution étendue à 200 centimètres cubes laissait déposer sous forme de beaux octaèdres quadratiques l'iodure mercurique en excès. Au liquide décanté, il ajoutait 300 centimètres cubes d'une lessive de potasse concentrée.

Avec un tel réactif, il obtenait une coloration jaune dans une dissolution d'ammoniaque en renfermant 1 milligramme par litre.

L'iodure de potassium ayant une action dissolvante sur le précipité, nous voyons que le réactif de Nessler ne contient que la quantité d'iodure de potassium strictement nécessaire pour la dissolution de l'iodure mercurique.

Hadow et Miller[2], dans le même but, recommandent peu de temps après le mode de préparation suivante : on dissout dans 500 centimètres cubes d'eau distillée 62^{gr},50 d'iodure de potassium, on ajoute à cette liqueur une solution chaude et concentrée de sublimé corrosif tant que le précipité rouge d'iodure mercurique continue à se redissoudre par l'agitation. Dès qu'une petite quantité d'iodure mercurique reste insoluble, on ajoute 150 grammes de potasse solide, on ramène à 1 litre et on décante.

Dans cette préparation, on évite certainement la présence d'un excès d'iodure de potassium, mais on introduit, sans en retirer un plus grand avantage, du chlorure de potassium.

Pour Ilosvay[3], la présence dans le réactif du chlorure de potassium serait même une cause de la diminution de sensibilité du réactif. Aussi s'adresse-t-il, comme Nessler, à l'iodure mercurique pour la préparation de son réactif.

Il dissout 2 grammes d'iodure de potassium dans 5 centimètres

---

(1) NESSLER (JULIUS). Verhalten des Iodquecksilbers zu Ammoniak und eine neue Reaction auf Ammoniak [*Pharm. Cent.*, (2), **1**, 538, 1856].

(2) HADOW et MILLER (W.-A.) [*Zeits. f. Analyt. Chemie*, **8**, 356, 1869].

(3) ILOSVAY DE NAGY ILOSVA (LOUIS). Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **11**, 216, 1894].

cubes d'eau distillée et ajoute à la solution chaude 3 grammes d'iodure mercurique. Il laisse refroidir, ajoute 3 grammes d'iodure mercurique et 20 centimètres cubes d'eau et laisse déposer. Après filtration, il mélange à 20 centimètres cubes de cette liqueur 30 centimètres cubes d'une solution de potasse a 20 0/0.

Avec un tel réactif, il dit obtenir la même coloration avec $0^{mgr},02$ d'ammoniaque dans 110 centimètres cubes qu'avec $0^{mgr},05$ dans le même volume avec le réactif préparé suivant Hadow et Miller.

Winkler(1) insiste sur la nécessité d'employer pour le dosage de l'ammoniaque un réactif de composition bien déterminée; il partage, du reste, l'opinion d'Ilosvay au sujet de la présence dans le réactif de chlorure de potassium comme diminuant sa sensibilité.

Il emploie pour sa préparation l'iodure mercurique, mais produit la coloration en présence de sel de Seignette. La présence de sel de Seignette ou de tout autre tartrate empêche, d'après Winkler, le trouble qui se forme quelquefois lorsqu'on ajoute la liqueur ammoniacale titrée dans l'eau renfermant le réactif de Nessler.

Ainsi chaque chimiste prépare aujourd'hui son réactif de Nessler de la façon qu'il croit la meilleure, et les différences entre les nombreuses formules proposées portent non seulement sur l'espèce même des substances employées, mais encore sur leurs proportions respectives.

Il est vrai que la teneur du réactif en iodure mercurique importe peu; ce n'est point à ce sujet que les nombreuses formules sont souvent si différentes, et au reste il suffirait d'ajouter une plus ou moins grande proportion du réactif. Mais la richesse en alcali du réactif semble être d'une importance bien plus grande.

Nessler(2), en voyant l'application de son réactif au dosage de l'ammoniaque, fit le premier remarquer que, pour obtenir une précipitation totale, il était indispensable que les liqueurs soient très alcalines.

Pour Fleck(3), la sensibilité du réactif est en raison directe de son alcalinité, mais il reconnaît qu'une limite est nécessaire.

On voit par cet aperçu qu'un bon réactif devra être préparé avec l'iodure de potassium saturé d'iodure mercurique et qu'il devra être

(1) WINKLER (L.-W.). Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter und salpetrigen Säure in der natürlichen Wässern [*Chemik. Zeit.*, **23**, 541, 1899].
(2) NESSLER (JULIUS). Ueber Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersaüre in sehr verdünnten Lösungen [*Zeit f. analyt. Chem.*, **7**, 415, 1868].
(3) FLECK (H.). Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flüsswässern [*J. f. prakt. Chem.*, **5**, 264, 1872].

aussi riche que possible en alcali. Nous avons dans nos expériences employé un réactif répondant à ces conditions.

En voici la formule :

Iodure mercurique	42,75
Iodure de potassium	31,35
Potasse solide	150
Eau distillée . . . . Q. S. pour	1000 cc.

La quantité d'iodure de potassium a été calculée d'après l'équation

$$HgI^2 + 2KI = HgI^2,2KI$$

et à la température du laboratoire elle est strictement suffisante pour la dissolution de l'iodure mercurique.

Quant à la proportion d'alcali, nous avons pris le chiffre le plus élevé que nous ayons trouvé dans les nombreuses formules proposées.

ÉTUDE DE LA RÉACTION (1)

M. François (2) a fait l'étude de cette réaction pour des concentrations moyennes (4 0/00) et nous devons dire que c'est en présence des résultats obtenus et sur ses conseils que nous avons résolu d'examiner les conditions de cette réaction appliquée au dosage de l'ammoniaque des eaux.

Nous avons tenu à employer dans toutes nos expériences les concentrations en ammoniaque que l'on a l'habitude de rencontrer pratiquement, et ce afin de rester dans les limites de notre sujet.

J'ai préparé à cet effet 40 litres d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque pur renfermant $0^{gr},006$ d'ammoniaque par litre, soit $0^{gr},0003$ par 50 centimètres cubes, volume sur lequel on opère habituellement le dosage colorimétrique. En additionnant, le 12 avril 1906, la totalité de cette solution ammoniacale du réactif de Nessler dans

(1) Buisson (Albert). Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler [*Comptes rendus*, **143**, 289, 1906].

(2) François (Maurice). Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés [*Th. Doct. ès sciences*, 94, Paris, 1901].

la proportion de 20 centimètres cubes de réactif par litre de solution, nous avons observé une série de phénomènes intéressants.

Tout d'abord, une coloration rouge acajou a pris immédiatement naissance sans formation de la plus petite trace de précipité.

Le liquide, abandonné à lui-même, au bout de quinze jours est devenu opalescent et dichroïque, sans toutefois que l'on puisse observer un dépôt notable.

Le 17 mai il n'y avait pas trace de précipité au fond du vase[1].

Cependant le liquide avait perdu sa transparence, et on pouvait percevoir un précipité très divisé restant complètement en suspension.

Il semble donc que le composé prenant naissance dans ces conditions a passé successivement par l'état dissous, par l'état colloïdal, par l'état insoluble.

Nous avons essayé de recueillir ce précipité par filtration du liquide; tous les filtres de papier le laissent passer.

On pourrait, il est vrai, le séparer rapidement en ajoutant dans le milieu de petites quantités de sel de chaux ou de magnésie, observation mise à profit par Fleck [2]; mais nous avons tenu à séparer par des moyens purement mécaniques ce précipité, pour éviter ainsi tout changement possible dans sa constitution.

C'est alors que nous avons eu l'idée d'employer comme filtre les bougies de porcelaine.

La bougie Chamberland B nous a permis de réaliser la séparation parfaite du composé brun et du liquide le tenant en suspension.

A cet effet, nous avons plongé dans le liquide une bougie de porcelaine, communiquant, par un tube de caoutchouc faisant siphon, à un vase extérieur destiné à recueillir le filtrat.

L'amorçage étant opéré, l'opération se poursuit d'elle-même, et le composé brun est retenu à la surface de la bougie, qui ne laisse passer qu'un liquide absolument limpide et incolore.

La totalité du liquide ayant filtré, en plaçant notre bougie dans un vase renfermant de l'eau distillée se renouvelant constamment, nous avons pu réaliser un lavage complet du précipité.

Pendant l'opération, ce dernier a pris une consistance telle, que

---

(1) Entre temps nous avons essayé, sans résultat, de provoquer l'apparition d'un précipité soit en exposant le mélange à la lumière directe, soit en le faisant traverser par un courant d'air rapide.

(2) Fleck (H.). Quantative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flüsswässern [*J. f. prakt. Chem.*, 5, 264, 1872].

détaché sous un mince filet d'eau au moyen d'une brosse à dents, il peut être recueilli sur un filtre de papier.

Après dessiccation sur l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, le précipité provenant de 40 litres de la solution ammoniacale pesait $8^{gr},97$.

Lavé à l'éther, et séché à nouveau sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant, le précipité pesait $7^{gr},65$, et l'éther évaporé abandonne de l'iodure mercurique.

Le lavage à l'éther a donc fait perdre

$$8^{gr},97 - 7^{gr},65 = 1^{gr},32$$

au précipité, c'est-à-dire 14 0/0 de son poids, en lui enlevant l'iodure mercurique.

La présence d'iodure mercurique dans le précipité ne saurait nous étonner : il suffit, en effet, de mettre 1 à 2 centimètres cubes de réactif de Nessler dans 50 centimètres cubes d'eau distillée pour que, quelques heures après, des cristaux d'iodure mercurique se déposent.

Ce fait a d'ailleurs été mentionné [1], et même interprété faussement, comme résultant de la dissociation du précipité par l'eau.

Quelle est la nature du précipité ainsi lavé à l'éther et séché sur l'acide sulfurique?

Nessler [2] lui attribuait la formule $AzHg^2I + H^2O$, c'est-à-dire celle de l'iodure de dimercurammonium hydraté, mais il l'avait obtenu en partant de solutions d'ammoniaque très concentrées.

La plupart des chimistes adoptent cette composition pour le corps prenant naissance dans les conditions de dilution en ammoniaque des eaux naturelles.

Cependant M. François [3], en se plaçant dans des conditions de concentration moyenne (4 0/00), a obtenu un précipité de même aspect que le précipité de Nessler, mais de composition différente.

Il a établi, de plus, que la plupart des réactions qui conduisent aux iodures de mercurammonium sont incomplètes, et donnent lieu à des équilibres chimiques.

---

(1) Ilosvay de Nagy Ilosva (Louis). Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **11**, 218, 1894].

(2) Nessler (Julius). Ueber Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersaüre in sehr verdünnten Lösungen [*Zeit. f. analyt. Chem.*, **7**, 538, 1868].

(3) François (Maurice). Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés [*Th. Doct. ès sciences*. 94,. Paris, 1901].

Il m'a paru intéressant de déterminer la composition exacte du précipité que j'ai obtenu, et d'étudier les conditions de sa formation.

ANALYSE DU PRÉCIPITÉ

Notre procédé de filtration à la bougie de porcelaine nous a fourni un précipité ayant pris naissance dans les conditions habituelles que l'on rencontre dans la pratique, et séparé mécaniquement du liquide le tenant en suspension.

Il n'a point été fait, à ma connaissance, d'analyses de ce précipité, du moins obtenu dans de telles conditions.

Les procédés de dosage que j'ai utilisés pour son analyse, ainsi que pour tous les composés ammoniés du mercure étudiés dans ce travail, sont les suivants :

Le mercure et les halogènes ont été dosés par voie sèche au moyen de la chaux sodée, suivant la méthode indiquée par M. François (1).

L'azote a été dosée sous forme d'ammoniaque en utilisant l'action de l'iodure de potassium sur les dérivés ammoniés du mercure. Pour l'iodure de dimercurammonium par exemple, la réaction s'exprime ainsi :

$$Hg^2AzI + 3KI + 3H^2O = 2HgI^2 + AzH^3 + 3KOH$$

L'azote passe à l'état d'ammoniaque libre qu'il est facile de doser après distillation dans un appareil d'Aubin par titrage alcalimétrique.

Nous avons vérifié tous nos réactifs au point de vue de leur pureté, plus particulièrement la soude et l'iodure de potassium au point de vue ammoniaque et la chaux au point de vue chlore.

Voici les résultats obtenus.

	Trouvé 0/0		Calculé 0/0
	Prise d'essai 0,544	Prise d'essai 0,520	pour $Hg^6Az^4I^2$
Hg.	68,70	68,65	68,75
I.	29,30	29,05	29,10
Az.	2,13	2,17	2,139

(1) FRANÇOIS (MAURICE). Dosage du mercure en présence de l'iode [*Journ. de Ph. et de Ch.*, (5), **29**, 495, 1894].

La formule la plus simple que l'on puisse donner au précipité est donc $Hg^9Az^4I^6$.

Ce même composé a été obtenu par M. François [1] non seulement en se plaçant dans des conditions de concentration plus fortes, mais encore par d'autres méthodes bien différentes. De plus il a pu l'obtenir sous forme de petits cristaux microscopiques. Son existence repose donc sur des bases sérieuses.

C'est un corps brun, amorphe, insoluble dans les dissolvants neutres, soluble dans l'iodure de potassium, qui, mis en excès, libère tout son azote sous forme d'ammoniaque.

CONDITIONS DE LA RÉACTION

Pour Nessler, la formule de la réaction (page 16) est la suivante :

$$2(HgI^2, KI) + 3KOH + AzH^3 = AzHg^2I + (2+3)KI + 3H^2O \qquad (1)$$

Mais on peut évidemment supprimer 2KI dans le premier terme de cette équation puisqu'ils ne sont là que pour représenter le dissolvant nécessaire de l'iodure mercurique, et supprimer également 2KI dans le deuxième terme. L'équation devient alors

$$2HgI^2 + 3KOH + AzH^3 = AzHg^2I + 3KI + 3H^2O \qquad (2)$$

Supposons exacte pour un instant la formule de Nessler, nous remarquons qu'en même temps que le composé Az^2Hg^2I il s'est formé 3 molécules d'iodure de potassium. Or, l'iodure de potassium exerce sur les composés ammoniés du mercure une action décomposante que nous avons représentée (page 28) par la formule

$$AzHg^2I + 3KI + 3H^2O = 2HgI^2 + 3KOH + AzH^3 \qquad (3)$$

ce qui revient à dire que l'équation (2) qui est l'inverse de l'équation (3) exprime une réaction réversible et incomplète.

---

[1] François (Maurice). Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés [*Th. Doct. ès sciences*, 74, 90, 93, Paris, 1901].

Si l'on adopte maintenant pour le composé brun la formule exacte $Hg^9Az^4I^6$, l'équation représentant sa formation s'écrit

$$9(HgI^2 . KI) + 12 KOH + 4 AzH^3 = Hg^9Az^4I^6 + (9+12) KI + 12 H^2O \quad (4)$$

Mais on peut, comme ci-dessus, retrancher des deux termes de l'équation 9 KI qui n'agissent que comme dissolvants de l'iodure mercurique et l'équation devient

$$9 HgI^2 + 12 KOH + 4 AzH^3 = Hg^9Az^4I^6 + 12 KI + 12 H^2O \quad (5)$$

L'iodure de potassium décompose le composé $Hg^9Az^4I^6$ suivant l'équation :

$$Hg^9Az^4I^6 + 12 KI + 12 H^2O = 9 HgI^2 + 12 KOH + 4 AzH^3 \quad (6)$$

inverse de l'équation (5).

La formation du composé $Hg^9Az^4I^6$ se fait donc par une réaction réversible et limitée.

Il en résulte dans la pratique qu'une certaine quantité d'ammoniaque doit échapper à la réaction et par suite au dosage. Nous sommes arrivé à mettre ce fait en évidence et à en mesurer l'importance.

Il ne faut point songer, pour caractériser l'ammoniaque, à traiter le filtratum obtenu avec la bougie Chamberland par le réactif de Nessler, l'iodure de potassium formé dans la réaction et se trouvant nécessairement dans ce liquide empêcherait la coloration d'apparaître.

Mais, en traitant une certaine quantité du filtratum par de l'oxyde d'argent humide récemment préparé afin de précipiter à l'état d'iodure d'argent la totalité de l'iodure de potassium que peut renfermer la prise d'essai, on obtient, par addition de réactif de Nessler au liquide décanté et incolore, une coloration jaune très nette, preuve certaine de la présence de l'ammoniaque dans le filtratum.

Il suffit du reste de distiller ce filtrat en présence de potasse et d'un excès d'iodure de potassium pour caractériser nettement par le réactif de Nessler l'ammoniaque dans le liquide distillé.

Pour mesurer la quantité d'ammoniaque ayant ainsi échappé à la réaction, nous avons distillé 10 litres du filtratum absolument limpide et incolore, en ayant soin d'ajouter avant toute distillation 2 grammes de soude et 100 grammes d'iodure de potassium pur et exempt d'ammoniaque par litre de liquide.

L'ammoniaque dégagée était recueillie dans l'acide chlorhydrique

dilué et dosé sous la forme de chlorhydrate d'ammoniaque suivant la méthode de MM. Villiers et Dumesnil (1).

Vase + chlorhydrate d'ammoniaque	32gr,480
Tare du vase..	32gr,440
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0gr,040

Les 10 litres de notre solution ammoniacale renfermaient avant précipitation 0gr,189 de chlorhydrate d'ammoniaque. Après addition de réactif de Nessler, séparation du précipité, il reste encore 0gr,040, soit 21 0/0 de chlorhydrate d'ammoniaque, par suite d'ammoniaque ayant échappé à la réaction. D'ailleurs, il est facile de mettre ce fait grossièrement en évidence de la façon suivante :

0gr,40 de chlorhydrate d'ammoniaque demandent pour être précipités en totalité d'après la formule :

$$4AzH^3 + 9(HgI^2, KI) + 12KOH = Hg^9Az^4I^6 + 21KI + 12H^2O$$

140 centimètres cubes du réactif de Nessler dont nous avons donné la formule (page 25).

Si l'on ajoute dans une éprouvette de 250 centimètres cubes, par exemple 140 centimètres cubes de Nessler à une solution de 0gr,40 de chlorhydrate d'ammoniaque dans 20 ou 30 centimètres cubes d'eau distillée, il est facile de s'assurer que, la précipitation réalisée, le mélange sent nettement l'ammoniaque ; il suffit, du reste, de tenir au-dessus de l'éprouvette un papier de tournesol rouge pour le voir bleuir assez rapidement.

De plus, si on laisse déposer le précipité, on peut dans le liquide surnageant provoquer un nouveau précipité, soit par addition de réactif de Nessler, soit simplement par addition de potasse.

Nous venons donc de prouver d'une façon certaine qu'une quantité déterminée d'ammoniaque échappait à la précipitation, en un mot que la réaction était incomplète.

Quelques rapprochements avec des faits déjà connus nous permettent de concevoir le mécanisme de la réaction. M. François (2) a montré que l'iodure mercurique formait avec l'ammoniaque, outre

(1) Villiers (A.) et Dumesnil (E.). Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote [*Bull. Soc. chim.*, (3), **23**, 253, 1900].

(2) François (Maurice). Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés [*Th. Doct. ès sciences*, 61, Paris, 1904].

l'iodure de dimercurammonium $HgI^2, 2AzH^3$, un autre composé d'addition $3HgI^2\ 4AzH^3$ dont il a établi l'existence par sa tension de dissociation à sec et dans l'eau.

En faisant agir sans précaution mais en assez grande quantité l'ammoniaque faible sur le composé $3HgI^2\ 4AzH^3$, ce dernier se transforme rapidement en un produit brun de même formule que notre composé brun $Hg^9Az^4I^6$.

La formule exprimant cette réaction s'écrit :

$$3(3HgI^2\ 4AzH^3) + 12AzH^3 = Hg^9Az^4I^6 + 12AzH^4I + 8AzH^3 \qquad (1)$$

et cette réaction a été démontrée réversible.

Supposons que dans la réaction de Nessler il se forme tout d'abord le composé $3HgI^2\ 4AzH^3$, l'alcali potasse ou soude ajouté au réactif en quantité suffisante et jouant le même rôle que l'ammoniaque aqueux tranformera ce composé intermédiaire en notre corps $Hg^9Az^4I^6$, ainsi que le montre la formule de la réaction :

$$3(3HgI^2 4AzH^3) + 12KOH = Hg^9Az^4I^6 + 12KI + 8AzH^3 + 12H^2O \qquad (2)$$

Les deux équations (1) et (2) sont comparables non seulement par l'analogie des réactions, mais encore par la réversibilité qui leur est commune.

En résumé, la réaction de Nessler est une réaction limitée. Il s'établit entre les divers éléments en présence un état d'équilibre, état d'équilibre variable suivant les concentrations des liquides en expérience.

APPLICATION PRATIQUE DE LA MÉTHODE

Nous écarterons tout d'abord le procédé de Fleck [1] qui évalue indirectement l'ammoniaque en dosant le mercure dans le précipité.

Cette méthode est en effet inexacte, la totalité de l'ammoniaque n'étant plus précipitée et la composition du précipité n'étant pas celle qu'on lui attribue.

---

[1] FLECK (H.). Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flüsswässern [*J. f. prakt. Chem.*, 5, 263, 1872].

Quant aux procédés colorimétriques, je ne puis admettre que ceux dans lesquels on opère avec le liquide distillé.

Je ne partage point à ce sujet l'avis de Hugo Trommsdorff (1) qui considère une distillation comme une opération trop longue. Une distillation est en réalité aussi rapide qu'une défécation, et elle fournit un liquide d'une limpidité parfaite, condition essentielle pour tout examen colorimétrique.

Pour la méthode même nous venons de voir que la réaction n'est pas totale et que par conséquent une partie seulement de l'ammoniaque contribue à fournir la coloration qui sert de base au dosage.

Faut-il pour cela conclure au rejet d'une méthode presque universellement employée et qui, dans certaines conditions, peut encore donner de bons résultats? Nous ne le croyons pas; la méthode colorimétrique de Nessler est la seule qui nous permette d'apprécier des variations de 1/100e de milligramme d'ammoniaque et, il est nécessaire de le dire, c'est seulement dans ces limites qu'il convient de l'employer.

Du reste, si l'état d'équilibre est le même dans la solution à titrer et dans la solution type, les résultats peuvent être comparables.

Il est donc indispensable dans l'emploi de ce procédé de placer les deux solutions dans des conditions physiques aussi identiques que possible.

La température est un facteur important sur lequel Hazen et Clarck(2) ont déjà attiré l'attention; un dosage colorimétrique fait aussitôt après distillation, alors que le liquide distillé n'a pas encore pris la température de la salle qui est celle de la solution type, ne peut être exact. Il convient d'attendre que le liquide distillé ait pris cette température, ou alors il est nécessaire de plonger les deux solutions dans un bain et de faire l'examen colorimétrique, une fois la coloration obtenue.

Ilosvay(3) a remarqué que si, après avoir versé le réactif de Nessler dans une solution contenant plus de 0mgr,1 sur 110 centimètres cubes on dilue avec un égal volume d'eau, la quantité d'ammoniaque sera

(1) Hugo Trommsdorff. Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers [*Zeit f. Analyt. Chem.*, **8**, 353, 1869].

(2) Hazen (Allen) et Clarck (Harry-W.). On the effect of temperature upon the determination of ammonia by Nesslerisation [*Am. chem. Journ.*, **12**, 425, 1890].

(3) Ilosvay de Nagy Ilosva (Louis). Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **11**, 217, 1894].

moindre que celle qu'on devait obtenir. On évitera cette erreur en diluant le liquide distillé avant toute addition de réactif, d'après les indications sommaires fournies par des essais directs.

L'emploi de l'iodure mercurique pour la préparation du réactif évite nécessairement la présence de chlorure de potassium. Quant à la proportion d'alcali, il serait facile d'en introduire une grande quantité par l'emploi de deux solutions distinctes : solution alcaline aussi concentrée que possible et solution d'iodure de potassium saturée d'iodure mercurique. Il y aurait même avantage, selon moi, à séparer ainsi les deux solutions; il résulte, en effet, de leur mélange dans un même réactif d'abondants précipités qui nécessitent une décantation fréquente.

Aussi, et dans un but d'unification, nous proposons pour le réactif de Nessler les deux formules suivantes, correspondant sensiblement au réactif dont nous nous sommes servi et qui nous a constamment donné satisfaction :

Solution A. .	Iodure mercurique	50 gr.
	Iodure de potassium	36gr,50
	Eau distillée q. s. p.	1000 cc.
Solution B. .	Potasse solide.	150 gr.
	Eau distillée q. s. p.	1000 cc.

Ces deux solutions se conservent indéfiniment sans altération et il suffit, au moment de l'emploi, d'ajouter successivement 1 ou 2 centimètres cubes de chacune des deux solutions.

La richesse en alcali de la solution B peut être augmentée; il est cependant nécessaire de ne pas dépasser une certaine concentration, une trop grande proportion d'alcali produisant un trouble et le dosage colorimétrique devient impossible.

En résumé, si l'on veut obtenir des résultats exacts dans le dosage de l'ammoniaque des eaux par le procédé colorimétrique de Nessler, on aura avantage à employer un réactif de composition bien déterminée, et il sera indispensable, la réaction étant limitée :

1° De placer la liqueur type et la solution à doser dans les mêmes conditions de température;

2° D'éviter toute dilution, la coloration étant produite.

CHAPITRE III

Le souei de faire une étude eomplète des proeédés de dosage de l'ammoniaque des eaux nous eonduit à l'examen de deux méthodes eolorimétriques réeemment introduites en hydrologie, séduisantes à première vue par leur rapidité d'exéeution, mais dont il est impossible de tirer parti pour un dosage exaet.

Nous allons done exposer suceessivement le proeédé de dosage eolorimétrique de l'ammoniaque sous forme d'iodure d'azote de MM. Trillat et Turehet, et le proeédé de dosage eolorimétrique de l'ammoniaque par l'amidol, indiqué par MM. Manget et Marion.

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque sous forme d'iodure d'azote.

Dans une note récente à l'Académie des sciences et à la Société chimique, MM. Trillat et Turchet [1] ont indiqué une nouvelle méthode de recherche et de dosage de l'ammoniaque basée sur la propriété que possède l'iodure d'azote de communiquer à l'eau une coloration noire qui est encore visible pour une dose de 1/500 000e d'ammoniaque.

Voici le mode opératoire suivi par les auteurs pour la recherche et le dosage de l'ammoniaque des eaux.

Dans un tube à essai on met 20 à 30 centimètres cubes de l'eau à analyser non évaporée, on ajoute 3 gouttes d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et 2 gouttes d'une solution concentrée d'hypochlorite alcalin (eau de Javel commerciale). La coloration due à l'iodure d'azote se produit instantanément sous forme de nuages ou de précipité brun noirâtre quand la dose est supérieure à 2 milligrammes d'ammoniaque par litre.

Pour des doses inférieures, les auteurs recommandent d'évaporer l'eau en présence d'une très petite quantité d'acide sulfurique qui est neutralisé grossièrement au moment de la recherche.

La coloration serait assez stable pour permettre de faire des évaluations colorimétriques par comparaison avec des solutions d'ammoniaque d'un titre connu.

Ce n'est cependant point l'avis de MM. Cavalier et Artus [2]; pour

---

(1) TRILLAT (A.) et TURCHET. Nouveau procédé de recherche de l'ammoniaque [*Bull. Soc. chim.*, (3), **23**, 304, 1905].

(2) CAVALIER et ARTUS. Dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables [*Bull. Soc. chim.*, (3), **33**, 765, 1905].

ces auteurs, la coloration noire de l'iodure d'azote disparaît rapidement ; déjà fortement atténuée après une minute, elle disparaît presque complètement en deux ou trois, et toute évaluation colorimétrique devient alors impossible.

Nous avons répété les essais de MM. Trillat et Turchet en nous plaçant strictement dans les conditions observées par eux. Nous avons préparé une solution à 1/10e d'iodure de potassium chimiquement pur et comme solution d'hypochlorite alcalin nous avons utilisé l'eau de Javel commerciale.

Une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à 3gr,15 par litre nous a permis d'obtenir des liqueurs diversement riches en ammoniaque.

Dans tous nos essais, nous avons ajouté 3 gouttes de la solution d'iodure de potassium et 2 gouttes d'eau de Javel, c'est-à-dire exactement les quantités de réactifs indiquées par les auteurs

Nous ne nous occuperons pas de la recherche qualitative de l'ammoniaque par ce procédé : cette étude ne rentre pas dans les limites que nous nous sommes imposées.

Cependant MM. Trillat et Turchet admettent que la sensibilité de leur réaction est expliquée par la grandeur du poids moléculaire du précipité.

Si cela est vrai, on ne voit pas pourquoi la réaction à l'iodure d'azote serait d'une sensibilité supérieure à celle de Nessler.

En effet, MM. Trillat et Turchet semblent admettre pour l'iodure d'azote la formule AzI^3 dont le poids moléculaire 395 est inférieur au poids moléculaire du composé par rapport à l'azote prenant naissance dans la réaction de Nessler, 541 si l'on admet la formule $AzHg^2I$ et 654 si l'on admet la formule $Hg^9Az^4I^6$. Du reste, nous n'avons obtenu une réaction réellement positive que pour des teneurs en ammoniaque supérieures à 2 milligrammes par litre, alors que le réactif de Nessler produit encore une coloration très appréciable pour des teneurs en ammoniaque égales à 0mgr,05 par litre.

Mais, quelle que soit l'intensité de la coloration produite après quelques minutes, cette coloration s'affaiblit jusqu'à disparaître.

MM. Trillat et Turchet proposent comme représentant la formule de la réaction la formule suivante :

$$3ClI + AzH^3 + 3NaOH = 3NaCl + AzI^3 + 3H^2O$$

L'action de l'hypochlorite de soude sur l'iodure alcalin détermine la formation de chlorure d'iode qui provoque la production d'iodure

d'azote et, s'il y a un léger excès d'iodure, la mise en liberté d'une petite quantité d'iode. Le précipité d'iodure d'azote se dissout en présence de l'excès d'un des deux réactifs employés et la réussite de l'opération dépend des proportions respectives de réactifs ajoutés. La mise en liberté d'iode ne gêne pas l'observation de la coloration produite par l'iodure d'azote, mais il est difficile d'éviter, puisque l'on ne connaît pas la quantité d'iodure d'azote qui va prendre naissance, c'est-à-dire la quantité d'ammoniaque en solution, un excès des réactifs.

Chattaway et Orton[1] ont montré que l'iodure d'azote dont la formule, d'après leurs nombreuses expériences, est $Az^2H^3I^3$, se décompose rapidement au contact de l'eau en iode, ammoniaque et azote.

Dissolution de l'iodure d'azote par l'excès d'un des réactifs employés, décomposition rapide par l'eau, nous expliquent suffisamment la rapide disparition de la coloration noire.

Il est donc complètement impossible d'utiliser cette coloration pour une évaluation colorimétrique, une diminution progressive de l'intensité de la coloration sinon une décoloration totale se produisant toujours pendant le temps de la manipulation, que la comparaison des teintes soit faite directement ou au colorimètre.

L'examen colorimétrique serait-il possible que la méthode de dosage de l'ammoniaque, sous forme d'iodure d'azote, ne constituerait pas une méthode de choix pour le dosage de cet alcali dans les eaux. Il est admis, en effet, par le Congrès international d'hygiène, que la proportion d'ammoniaque pouvant être contenue dans un litre d'eau potable ne peut être supérieure à 1 demi-milligramme par litre.

Or la méthode de MM. Trillat et Turchet n'est pas applicable dans le cas d'une eau potable, ou légèrement souillée d'ammoniaque, la coloration noire de l'iodure d'azote ne devenant perceptible que pour des doses supérieures à 2 milligrammes par litre.

Ces auteurs recommandent, il est vrai, de concentrer dans ce cas l'eau à analyser, mais alors, comme le font observer MM. Cavalier et Artus, cette méthode est d'une application aussi longue que toute

---

[1] Chattaway (F.-D.) et Orton (K.-J.-P.). Preparation and Properties of the socalled « Nitrogen-Iodide » [*Am. Chem. Journ.*, **23**, 368, 1900].

autre. Si l'on a, en effet, à analyser une eau renfermant 2 milligrammes par litre pour pouvoir utiliser la méthode de dosage à l'iodure d'azote, il faudra réduire le volume au 1/25e et par suite évaporer 500 centimètres cubes pour obtenir les 20 centimètres cubes nécessaires à une opération colorimétrique. Mais il est tout aussi rapide de distiller et la méthode perd ainsi son principal avantage.

Dosage colorimétrique de l'ammoniaque par l'amidol.

MM. Manget et Marion [1] indiquent, pour la recherche de l'ammoniaque dans les eaux l'amidol ou diamidophénol, qui en présence de faibles traces d'ammoniaque libre donne une coloration rouge cerise.

En opérant par comparaison avec des solutions titrées, ce réactif, d'après ces auteurs, peut servir au dosage colorimétrique de l'ammoniaque dans les eaux.

M. Baucher [2], dans son traité d'analyse des eaux, indique pour le dosage de l'ammoniaque le procédé colorimétrique de MM. Manget et Marion.

Il nous était particulièrement difficile soit de répéter les expériences de ces chimistes, soit de suivre seulement la technique indiquée.

Aucune indication, aucun détail opératoire ne se trouve, en effet, dans l'article original et dans le traité.

Nous avons alors préparé avec de l'eau distillée vérifiée exempte d'ammoniaque une solution aqueuse à 1 0/0 d'amidol ou diamidophénol.

Cette solution est de mauvaise conservation; incolore au moment de sa préparation, elle rougit immédiatement après, et progressivement jusqu'à atteindre une coloration rouge foncé.

Il est donc impossible d'utiliser un tel réactif pour un examen colorimétrique.

L'insolubilité de l'amidol dans l'alcool, l'éther, etc., ne nous a pas permis d'utiliser ces dissolvants pour la préparation du réactif.

---

[1] MANGET et MARION. Emploi du diamidophénol pour la recherche et le dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau [*Ann. Chem. analyt.*, 8, 83, 1905].

[2] BAUCHER (F.), *Analyse chimique et bactériologique des eaux potables et minérales*, 102, Paris, 1904.

C'est déjà un obstacle suffisant à l'application de cette méthode.

Mais il en existe un autre, capital : l'insolubilité de la matière colorante prenant naissance par action de l'amidol sur l'ammoniaque.

Faisons en effet rapidement une solution d'amidol et introduisons 1 à 2 centimètres cubes de ce réactif incolore ou très faiblement teinté en rose dans un tube à essai renfermant une solution d'ammoniaque à 2 milligrammes par litre. Il se forme aussitôt une magnifique coloration rouge cerise.

Mais, au bout d'une à deux minutes de coloration, la couche de liquide en contact avec l'air augmente d'intensité jusqu'à devenir noir foncé.

Ce changement de teinte gagne peu à peu le fond du tube en même temps qu'au-dessus de la surface de ce liquide et sur les bords du tube se développe une teinte violette.

Il semble que la matière colorante produite subit donc de la part de l'air une action oxydante qui la modifie complètement.

L'utilisation de la coloration rouge cerise primitive, produite par l'amidol en présence d'ammoniaque libre pour un dosage colorimétrique de l'ammoniaque, devient donc difficile sinon impossible.

Et il n'est pas téméraire de conclure en présence de tels résultats au rejet pur et simple de cette méthode qui, par l'extrême sensibilité de la réaction, peut devenir une méthode de recherche, mais ne saurait en aucun cas être un procédé de dosage.

CHAPITRE IV

MÉTHODE DE GERRESHEIM

L'étude de la réaction de Nessler, qui ne peut être séparée de l'étude des composés ammoniés du mercure, m'a conduit à faire l'examen d'une réaction de précipitation de l'ammoniaque sous forme de composé ammonié mercurique dont j'ai pu tirer quelque profit pour le dosage de cet alcali.

Gerresheim [1] remarqua que, lorsqu'on traite par du carbonate de soude la solution d'un sel quelconque d'ammoniaque mélangée à une solution de chlorure mercurique, mélange dans lequel il y a au moins cinq équivalents de chlorure mercurique pour un équivalent de sel ammoniacal, l'ammoniaque est précipitée en totalité, même de solutions très étendues, sous la forme d'un composé blanc amorphe.

Il proposait de doser l'ammoniaque de ce précipité soit en distillant celui-ci avec de la lessive de soude et du sulfure de sodium et en évaluant l'ammoniaque par alcalimétrie ou sous forme de chloroplatinate, soit, dans le cas de faibles quantités, en pesant le précipité séché à 100°.

Nous avons tenu tout d'abord à vérifier l'entière précipitation de l'ammoniaque, et à déterminer la nature exacte du précipité, en un mot à faire l'étude de la réaction.

Nous nous sommes efforcé, dans la suite, d'adapter cette méthode de précipitation au dosage de petites quantités d'ammoniaque, en particulier au dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux.

---

[1] Gerresheim (H.). Beiträge zur Kenntniss der Ammoniakalischen Quecksilberverbindungen [*Ann. Chem.*, **195**, 382, 1879].

ÉTUDE DE LA RÉACTION[1]

20 litres d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorure mercurique, renfermant 0gr,0189 de chlorhydrate d'ammoniaque pur et sec, soit 0gr,006 d'ammoniaque et 0gr,35 de chlorure mercurique par litre sont précipités par 200 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 15 0/0. Si l'on ajoute ce dernier peu à peu, on observe tout d'abord un trouble blanchâtre s'accentuant jusqu'à la formation d'un précipité blanc volumineux qui est rassemblé complètement au fond du vase, sans y adhérer vingt-quatre heures après.

La quantité de sublimé nécessaire pour la précipitation totale de l'ammoniaque contenue dans les 20 litres est de

$$\frac{5\,HgCl}{AzH^4Cl} \times 0,378 = 4^{gr},71.$$

Or, nous avons ajouté 7 grammes de chlorure mercurique : la précipitation de l'ammoniaque doit donc être totale, si l'observation de Gerresheim est exacte.

Nous l'avons vérifié de la façon suivante :

Les eaux de décantation du précipité, quoique parfaitement limpides, ont été filtrées avec soin et soumises à la distillation en présence de soude pure et d'un excès d'iodure de potassium (100 grammes par litre).

L'ammoniaque n'a pu être caractérisée dans les produits de la distillation par le réactif de Nessler.

L'addition d'iodure de potassium, avant toute distillation, a pour but de détruire tout sel de mercurammonium soluble qui aurait pu se former, et que l'ébullition seule ne pourrait décomposer.

Rappelons que l'action de l'iodure de potassium ou de l'hyposulfite de soude sur les sels de mercurammonium se traduit, ainsi que l'a montré Balestra [2], par un dégagement d'ammoniaque et une mise en liberté de sel mercurique et de potasse ou de soude.

---

[1] Buisson (Albert). Sur une nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux [*Comptes rendus*, **144**, 493, 1907].

[2] Balestra (E.). Azione del joduro di potassio e dell' iposolfito di sodio sopra i soli di mercurioammonio [*Gazz. chim. ital.*, **22**, 557, 1892].

Le précipité recueilli sur un filtre est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de mercure, on soumet ensuite ces eaux de lavage à la distillation, toujours en présence de soude et d'iodure de potassium purs et exempts d'ammoniaque : le distillatum obtenu ne se colore pas par addition de réactif de Nessler.

Les eaux de décantation et de lavage ne renfermant pas traces d'ammoniaque, la totalité de ce dernier se trouve donc dans le précipité, et la précipitation est donc totale. C'est là un fait important : la chimie ne nous offrant pas beaucoup d'exemples de précipitation absolument complète.

La quantité de 0gr,35 de chlorure mercurique par litre a été prise quelconque, nous aurions pu tout aussi bien prendre 0gr,40 ou 0gr,45, à condition toutefois que le chiffre choisi soit supérieur à la quantité minima 0gr,235.

Mais il est cependant important de ne pas dépasser le chiffre de 0gr,50 par litre; au-dessus de cette quantité il se dépose des oxychlorures rouges cristallisés qui se mélangent au précipité et en modifient complètement la composition.

Nous avons essayé ensuite de déterminer la composition du précipité.

Nos connaissances sur les composés prenant naissance dans de semblables conditions, pour être anciennes ne sont pas très précises.

Au XIIIe siècle, Raymond Lull, en ajoutant du carbonate de potasse à une solution de nitrate mercurique et de sel ammoniac, obtint un précipité blanc que Lemery prépara plus tard en précipitant une solution de sel Alembroch par le carbonate de soude, et que la plupart des chimistes de cette époque désignaient sous le nom de précipité blanc mercurique, sans toutefois en connaître la composition.

Ils semblaient l'identifier, toutefois, avec le composé blanc obtenu par addition d'ammoniaque aqueuse à une solution de chlorure mercurique.

Kane (1) élucida la composition de ce dernier précipité, sans toutefois le différencier du précédent.

Ce fut Geiseler (2) qui montra que le précipité obtenu par addition

---

(1) KANE (ROBERT). Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf die chloride und Oxyde des Quecksilbers [*Arch. d. Ph.*, (2), 8, 24, 1836].

(2) GEISELER. Ueber Hydrargyrum ammoniaco-muriaticum [*Arch. d. Ph.*, (2), 21, 147, 1840].

de carbonate de soude à une solution de sel Alembroch, précipité blanc du codex prussien, était complètement différent du précipité de Kane. Il se contenta, toutefois, d'émettre l'hypothèse que le précipité obtenu par addition de carbonate de soude à une solution de sel Alembroch était une combinaison de carbonate d'ammoniaque et d'oxyde de mercure.

Récemment, Vittenet[1] a obtenu, en précipitant par le carbonate de soude une solution de chlorure mercurique et de sel ammoniac à parties égales, un précipité auquel il attribue la formule

$$Az(HgCl)^3 + 3AzH^4Cl.$$

Le précipité lavé répondrait à la formule

$$Az(HgCl)^3.$$

Nous avons indiqué, dans l'étude de la méthode de Nessler, les méthodes que nous avons suivies pour l'analyse de tous les composés ammoniés du mercure étudiés dans ce travail, je rappelle donc que le mercure et le chlore de ce précipité ont été dosés par une voie sèche et l'azote sous forme d'ammoniaque par distillation en présence d'un excès d'iodure de potassium.

Le dosage de l'acide carbonique demandait quelques précautions, le poids d'acide carbonique contenu dans un carbonate à poids moléculaire aussi élevé étant très faible par rapport au poids moléculaire de la base. Nous l'avons évalué par l'augmentation de poids d'un tube à potasse.

Voici du reste le détail de l'opération :

Une expérience préalable et qualitative nous avait montré que le précipité traité par un acide dilué dégageait des bulles d'acide carbonique.

Une prise d'essai est alors introduite avec quelques centimètres cubes d'eau dans un tube à essai de gros diamètre et de faible hauteur. Ce tube est fermé par un bouchon percé de deux trous laissant passer deux tubes.

L'un des tubes sert à l'introduction de l'acide et, entre les affusions de celui-ci, est relié à un tube à potasse communiquant avec l'extérieur.

---

[1] Vittenet (Henri). Sur une cause nouvelle de dissociation du bichlorure de mercure et son influence sur les propriétés antiseptiques des solutions de sublimé [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 1133, 1904].

Le deuxième tube servant au dégagement du gaz est relié à un système de tubes formé d'un tube à ponce, d'un tube à borate de soude calciné et d'un tube à boule renfermant une solution de potasse.

L'appareil étant ainsi construit, on ajoute l'acide chlorhydrique et une aspiration lente et ménagée entraîne l'acide carbonique dégagé dans l'appareil.

Le gaz abandonne son humidité dans le tube à ponce, les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînées sont absorbées par le tube à borax et l'acide carbonique, ainsi desséché et purifié, est absorbé par la potasse du tube à boule. Celui-ci a été taré avec soin avant l'opération, l'augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique absorbé.

Voici la moyenne des résultats obtenus en opérant sur le précipité lavé et non lavé :

	CO^2 0/0
Précipité lavé et séché sur l'acide sulfurique..	1,70
Précipité non lavé, essoré et séché sur l'acide sulfurique	1,90

Le rendement un peu plus élevé obtenu à partir du précipité non lavé est facilement explicable par les traces du carbonate de soude provenant de l'eau mère retenue par le précipité.

Nous avons également opéré le dosage de l'acide carbonique par différences en observant toutes les précautions nécessaires en pareil cas et nous avons obtenu une moyenne de 1,70 0/0.

Ce sont là des résultats suffisants pour permettre de conclure d'une façon certaine que le précipité est un carbonate.

L'eau d'hydratation a été évaluée en opérant ainsi :

La prise d'essai est introduite dans un tube en U dans un bain d'huile dont on élève graduellement la température jusqu'au voisinage de 200° pendant qu'on détermine une aspiration légère.

L'augmentation de poids du tube à ponce A donne la quantité de vapeur d'eau dégagée par prise d'essai.

Voici, en résumé, les résultats analytiques obtenus :

	Trouvé.	Calculé pour $CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 3H^2O$
Hg	85,50	85,91
Cl	0,10	6,09
Az	2,20	2,40
CO^2	1,72	1,89
H^2O	2,40	2,31
O.	1,36	1,36

La formule la plus simple que l'on puisse donner à ce composé est donc :

$$CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 3H^2O$$

La teneur en sel ammoniacal de la solution étant fixe en faisant varier la proportion de chlorure mercurique de la quantité nécessaire, 5 équivalents de chlorure mercurique pour 1 de sel ammoniacal jusqu'à $0^{gr},50$ par litre, nous avons toujours trouvé au précipité cette composition.

C'est seulement dans le cas où cette proportion est dépassée que le précipité cesse d'avoir une composition constante.

Nous pouvons écrire la formule du précipité

$$CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 3H^2O$$

de la façon suivante :

$$2HgCl^2, CO^3(Hg^2Az)^2(Hg^2Az)^2O + 3H^2O$$

ce qui permet de le considérer comme un chlorocarbonate formé par l'union du chlorure mercurique et d'un carbonate basique de dimercurammonium.

La réaction qui lui donne naissance doit être la suivante :

$$\begin{aligned} &2AzH^4Cl + 10HgCl^2 + 10CO^3Na^2 \\ &= CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 20NaCl + 9CO^2 + 8H^2O \qquad (1) \end{aligned}$$

C'est du moins la réaction totale, car, ainsi que l'indiquent les deux équations suivantes (2) et (3), il doit tout d'abord se former un oxychlorure pentamercurique, soluble dans les conditions de l'expérience, qui se combine au chlorhydrate d'ammoniaque, combinaison précipitable par un excès de carbonate de soude.

$$10HgCl^2 + 8CO^3Na^2 = 2(HgCl^2, 4HgO) + 16NaCl + 8CO^2 \qquad (2)$$

$$\begin{aligned} &2(HgCl^2, 4HgO) + 4AzH^4Cl + 2CO^3Na^2 \\ &= CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 4NaCl + CO^2 + 8H^2O \qquad (3) \end{aligned}$$

Nous avons vérifié que cet oxychlorure est soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, et que cette solution précipitait en donnant le composé

$$CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O + 3H^2O$$

Le précipité humide est blanc ; séché sur l'acide sulfurique il est

faiblement jaune ; séché à l'étuve à 100° il perd ses 3 molécules d'eau d'hydratation et devient nettement jaune serin.

Il est complètement soluble dans l'acidc chlorhydrique ; l'iodure de potassium en solution concentrée, l'hyposulfite de soude, le cyanure de potassium, le dissolvent rapidement en le décomposant.

A la température ordinaire il est complètement insoluble dans l'eau distillée ; l'eau bouillantc semble le décomposer et, si le précipité est récemment préparé, une ébullition prolongée le redissout.

Nous avons essayé de mettre à profit cette dernière observation pour l'obtention de ce composé à l'état cristallisé.

Si l'on ajoute la solution de carbonate de soude à la solution de chlorure mercurique et de sel ammoniacal chauffé au voisinage de 85°, aucun précipité n'apparaît.

Si l'on abandonne le mélange au refroidissement, à une température variable pour chaque concentration, le liquide se trouble et il se dépose au fond du vase un précipité différent à simple vue du précipité obtenu à froid.

Si on l'examine au microscope on aperçoit une multitude de petits globules tous semblables, réunis ou isolés, et de grosseur d'autant plus grande que le refroidissement a été plus lent.

La composition de ce précipité est identiquc à celle du précipité obtenu à froid.

Nous avons essayé d'obtenir, soit en variant les concentrations, soit en maintenant longtemps (6 heures) le mélange à la même température, des formes nettement cristallines.

Nous n'avons pas encore obtenu des résultats très satisfaisants.

Dc nombreux essais de cristallisation ont été également faits en utilisant les artifices employés en pareil cas (addition progressive du réactif, séparation du liquide et du réactif par une membrane de parchemin, etc.), sans grand succès.

L'insolubilité complètc de ce composé dans l'eau et dans les dissolvants organiques constitue un obstacle sérieux à son obtention à l'état cristallisé.

Nous continuons nos essais de cristallisation par d'autres procédés et nous espérons bientôt présenter ce composé sous une forme nettement cristalline.

Quoi qu'il en soit, nous avons affaire à une espèce chimique nettement définie si on l'obtient dans les conditions voulues.

Le fait important de la précipitation totale de l'ammoniaque joint

au poids moléculaire considérable de ce précipité, 2328, nous a conduit à utiliser cette réaction pour le dosage de l'ammoniaque dans les eaux.

Avant d'exposer ce nouveau procédé, qu'il nous soit permis de faire un rapprochement entre les faits que nous venons d'observer dans les précipitations de l'ammoniaque par l'iodure et le chlorure mercurique en présence d'un alcali et ceux qu'ont observés Berthelot et Delépine [1] en étudiant les iodures, bromures et chlorures d'argent acétyle.

Opérée par l'iodure mercurique, la précipitation de l'ammoniaque est incomplète; opérée avec le chlorure mercurique, elle est totale, et il est probable qu'opérée avec le bromure mercurique (des expériences sont en cours) elle serait incomplète et que la limitation serait intermédiaire entre celles du chlorure et de l'iodure.

Il résulte, en effet, des travaux de MM. Berthelot et Delépine que la précipitation de l'acétylène par un sel halogéné d'argent en milieu alcalin est totale pour le chlorure d'argent, incomplète pour le bromure et que pour l'iodure la réaction est réversible.

L'action de l'iodure d'argent sur l'acétylène en milieu alcalin est de tous points comparable à l'action de l'iodure de mercure sur l'ammoniaque en milieu alcalin, ainsi que le montrent les formules (1) et (2) :

$$C^2H^2 + 4AgI\,nKI + 2KOH = C^2Ag^4I^2 + (2+n)KI + 2H^2O \qquad (1)$$
$$4AzH^3 + 9(HgI^2, KI) + 12KOH = Hg^9Az^4I^6 + (12+9)KI + 12H^2O \qquad (2)$$

De même que l'iodure de potassium dissout le composé $Hg^9Az^4I^6$ avec dégagement d'ammoniaque, il dissout l'iodure d'argent acétyle $C^2Ag^4I^2$ avec dégagement d'acétylène; dans les deux cas cette action s'exerce d'autant plus faiblement que l'on ajoute plus de potasse, et conduit à des réactions limitées et réversibles.

Ces faits méritaient d'être comparés non seulement par l'analogie des composés entrant en réaction, mais encore par le mécanisme même des réactions, identique dans les deux cas.

---

[1] BERTHELOT (M.) et DELÉPINE (M.). Recherches sur les dérivés métalliques de l'acétylène [*Ann. chim. et phys.*, (7), **19**, 5, 1900].

APPLICATION PRATIQUE DE LA MÉTHODE DE GERRESHEIM

Nous avons vu, d'après les réactions précédentes, qu'une quantité de 0gr,50 de chlorure mercurique par litre, dose limite, permet de précipiter une quantité de chlorhydrate d'ammoniaque égale à

$$\frac{4AzH^4Cl}{10HgCl^2} \times 0,50 = 0^{gr},040$$

soit en ammoniaque 0gr,0127, c'est-à-dire que pour des teneurs en ammoniaque inférieures à 0gr,0127, le précipité ayant une composition constante de son poids, on pourra déduire la quantité d'ammoniaque qui lui correspond.

Il suffira pour cela de multiplier le poids du précipité obtenu lavé et séché à 100° par le rapport

$$\frac{4AzH^3}{CO^3(Hg^5Az^2Cl^2)^2O} = \frac{34}{1137},$$

soit par le coefficient 0,05.

Nous avons pu doser ainsi très exactement le poids d'ammoniaque se trouvant ainsi multiplier par 33 des quantités d'ammoniaque variant de 0gr,0001 à 0gr,012. C'est précisément dans ces limites qu'oscille la quantité d'ammoniaque contenue dans les eaux naturelles. Nous conseillons de suivre pour l'application de cette méthode la technique suivante :

Distiller un litre de l'eau à analyser préalablement alcalinisée, recevoir le liquide distillé dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur à 1 pour 100.

La distillation doit durer une heure au moins et le volume du

liquide distillé doit être légèrement supérieur à 100 centimètres cubes.

Ramener le liquide distillé au volume d'un litre, ajouter 10 centimètres cubes d'une solution de chlorure mercurique à 5 pour 100, agiter et précipiter par l'addition de 10 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude à 15 pour 100.

Laisser reposer 24 heures et filtrer.

Divers essais m'ont montré que la filtration au papier ne donnait pas des résultats exacts soit à cause d'une filtration imparfaite, soit à cause d'erreurs inhérentes à la pesée.

J'ai songé alors à employer le coton de verre et j'ai obtenu des résultats très satisfaisants.

Voici la préparation de ce filtre.

A la douille d'un petit entonnoir, on pratique deux étranglements voisins, on introduit tout d'abord dans la cavité ainsi formée du coton de verre en quantité suffisante pour obstruer l'orifice inférieur; puis on tasse modérément au-dessus du coton de verre pulvérisé, on lave le filtre à la trompe, on le sèche à 100° et on le tare soigneusement. La filtration en employant la trompe demande peu de temps; il faut néanmoins, pour obtenir une bonne filtration, que l'opération ne soit pas trop rapide, le liquide filtré doit s'échapper de l'entonnoir par gouttes rapprochées.

Avec un peu d'habitude on arrive aisément à construire des filtres donnant un liquide parfaitement limpide et filtrant avec une rapidité suffisante.

On pratique le lavage du précipité avec 5 centimètres cubes d'eau, quantité d'eau nécessaire et suffisante pour le lavage du précipité et du filtre.

Sécher à 100° et peser.

L'augmentation de poids du filtre multiplié par le coefficient 0,03 donne la quantité d'ammoniaque contenue dans un litre d'eau.

Si la quantité d'ammoniaque est inférieure à un milligramme (un essai préalable et direct au réactif de Nessler donnera des indications) il faut éviter de ramener le volume du liquide à 1000 centimètres cubes. Pour que le précipité très faible se rassemble facilement, il faut pratiquer la précipitation sur les 100 centimètres cubes de liquide distillé.

On emploiera alors, au lieu de 10 centimètres cubes, 1 centimètre cube seulement des réactifs précédents : acide chlorhydrique à 1 pour 100, chlorure mercurique à 5 0/0, carbonate de soude à 15 0/0.

Voici quelques résultats obtenus en suivant cette méthode.

Ammoniaque pesée sous forme de chlorhydrate d'ammoniaque pur et sec en milligrammes.	Ammoniaque trouvée en milligrammes.
0,158	0,149
0,635	0,612
3,17	3,14
9,53	9,51
11,42	11,20

Cette méthode de dosage permet donc de doser des quantités d'ammoniaque supérieures à 1 milligramme avec une exactitude au moins égale à celle des procédés déjà connus, elle permet en outre, et à ma connaissance elle est la seule, de doser pondéralement des quantités d'ammoniaque inférieures à 1 milligramme, lorsqu'on ne dispose pas de quantités d'eau supérieures à un litre.

CONCLUSIONS

Fidèle au but que je me suis tracé et que j'ai développé dans l'introduction à cette Thèse, je vais exposer simplement dans ces conclusions les résultats que j'ai obtenus et les conséquences qui en résultent.

Le choix d'une méthode appartient au lecteur et je serai entièrement satisfait si ce travail peut rendre ce choix facile et judicieux.

Nous avons montré qu'il était possible de doser exactement par l'alcalimétrie des quantités d'ammoniaque pouvant s'abaisser jusqu'à 1 milligramme alors que la limite généralement admise était de 5 milligrammes.

Nous avons fait remarquer qu'il était possible de faire passer dans une petite quantité de liquide distillé la totalité de l'ammoniaque contenue dans un grand volume d'eau, à condition de conduire la distillation lentement, et c'est cette observation qui nous a permis d'augmenter la sensibilité du dosage alcalimétrique.

Nous avons démontré que la réaction de Nessler, appliquée au dosage de l'ammoniaque dans les eaux, était limitée et réversible et que le précipité fournissant la coloration avait pour formule $Hg^9Az^4I^6$ et non Hg^2AzI.

Le dosage de l'ammoniaque d'une eau effectué par le dosage du mercure dans le précipité est donc inexact, la totalité de l'ammoniaque n'étant pas précipitée et la composition du précipité n'étant pas celle qu'on lui attribue.

Quant au procédé colorimétrique, il devra être utilisé dans des conditions bien déterminées de température et de dilution.

La méthode de dosage de l'ammoniaque, sous forme d'iodure

d'azote, n'est pas applicable dans les concentrations en ammoniaque que l'on rencontre habituellement dans les eaux naturelles.

De plus, l'instabilité de l'iodure d'azote formé dans les conditions de l'expérience rend impraticable toute évaluation colorimétrique.

Cette dernière critique est également applicable au procédé colorimétrique à l'amidol de tous points d'ailleurs inutilisable.

Nous avons pour terminer ce travail appliqué au dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux une réaction de précipitation totale de l'ammoniaque sous forme d'un chlorocarbonate basique de dimercurammonium, $HgCl^2, CO^3(Hg^2Az)^2(Hg^2Az)^2O$.

Le poids moléculaire considérable de ce composé, par rapport au poids de l'ammoniaque qu'il représente, permet de doser pondéralement avec une grande exactitude des quantités très faibles d'ammoniaque.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

BALESTRA (E) . Azione del joduro di potassio e dell' iposolfito di sodio sopra i soli di mercurammonio [*Gazz. chim. ital.*, **22**, 557, 1892].

BAUCHER (F.) . *Analyse chimique et bactériologique des eaux potables et minérales*, 104, Paris, 1904.

BERTHELOT (M.) et DELÉPINE (M.). Recherches sur les dérivés métalliques de l'acétylène [*Ann. Chim. Phys.*, (7), **19**, 5, 1900].

BOLLEY . . . . Chemisch-technische Mittheilungen : Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman [*J. prakt. Chem.*, **103**, 494, 1868].

BOUSSINGAULT. Mémoire sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux [*Ann. Chim. Phys.*, (3), **39**, 259, 1853].

BUISSON (Alb.). Sur le dosage de l'ammoniaque dans les eaux par le réactif de Nessler [*C. R.*, **143**, 289, 1906].

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'ammoniaque dans les eaux [*C. R.*, **144**, 493, 1907].

CAVALIER et ARTUS. Dosage de l'ammoniaque dans les eaux potables [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 765, 1905].

CHAPMAN (E.-T.) On Nessler's test for ammonia [*Laboratory*, **1**, 267, 1867, d'après *Zeitsch. f. Chem.*, N. F., **3**, 670, 1867].

CHATTAWAY (F.-D.) et ORTON (K.-J.-P.). Préparation and Properties of the socalled Nitrogen-Iodide [*Am. Chem. Journ.*, **23**, 368, 1900].

FLECK (H.). . . Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen und Flüsswässern [*J. prakt. Chem.*, **5**, 263, 1872].

FRANÇOIS (M.). *Contribution à l'étude des iodures de mercure et de leurs dérivés ammoniés* [*Thèse doct. ès sciences*, 94, Paris, 1901].

François (M.) (*Suite*). Dosage du mercure en présence de l'iode [*Journ. Pharm. et Chim.*, (5), **29**, 495, 1894].

Frankland (E.) et Armstrong (H.-E.). On the analysis of Potable Waters [*Journ. Chem. Soc.*, **21**, 103, 1868].

Geiseler . . . Ueber Hydrargyrum ammoniaco-muriaticum [*Arch. Pharm.* (2), **21**, 147, 1840].

Gerresheim (H.). Beiträge zur Kenntniss der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen [*Ann. Chem.*, **195**, 382, 1879].

Hadow et Miller (W. A.). [*Zeit. anal. Chem.*, **8**, 356, 1869].

Hazen (Allen) et Clarck (Harry W.). On the effect of temperature upon the determination of ammonia by Nesslerisation [*Am. Chem. Journ.*, **12**, 425, 1890].

Ilosvay de Nagy Ilosva (Louis). Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **11**, 216, 1894].

Kane (Robert). Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf die Chloride und Oxyde des Quecksilbers [*Arch. Pharm.*, (2), **8**, 24, 1886].

Labat (Jean-André). *Essais sur la distillation fractionnée de quelques bases volatiles et sur ses applications* [*Thèse Ph. sup.*, 15, Bordeaux, 1907].

Lévy (Albert). L'ammoniaque dans les eaux météoriques [*C. R.*, **113**, 804, 1891].

Manget et Marion. Emploi du diamidophénol pour la recherche et le dosage de traces d'ammoniaque dans l'eau [*Ann. Chem. anal.*, **8**, 83, 1905].

Miller (W. A.). Observations on some Points in the analysis of Potable Waters [*Journ. Chem. Soc.*, **21**, 103, 1868].

Müntz (A.). . . L'ammoniaque dans les eaux de pluie et dans l'atmosphère [*C. R.*, **114**, 184, 1892].

Nessler (Julius). Verhalten des Iodquecksilbers zu Ammoniak [*Pharm. Cent.*, (2), **1**, 529, 1856].

Ueber Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersaüre in sehr verdünnten Lösungen [*Zeit. anal. Chem.*, **7**, 415, 1868].

Tiemann (F.) et Gärtner (A.). *Die chemische und microskopisch-bakter. Untersuchung des Wassers*, 122, Brunswick, 1899.

Trillat (A.) et Turchet. Nouveau procédé de recherche de l'ammoniaque [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 304, 1905].

TROMMSDORFF (Hugo). Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers [*Zeit. anal. Chem.*, **8**, 357, 1869].

VILLIERS (A.) et DUMESNIL (E.). Sur le dosage de l'ammoniaque et de l'azote [*Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 253, 1900].

WANKLYN (A.), CHAPMAN (E. T.) et SMITH (A.). Water analysis : Determination of the Nitrogenous organic matter [*Journ. Chem. Soc.*, **20**, 445, 1867].

WINKLER (L. W.). Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter und salpetrigen Saüre in den natürlichen Wässern [*Chem. Zeit.*, **23**, 541, 1899].

TABLE DES MATIÈRES

59 799. — PARIS, IMPRIMERIE GÉNÉRALE LAHURE
9, rue de Fleurus, 9